

鋰二次電池集電柄在高電壓下的電化學腐蝕動力學研究
(Studies on the Corrosion Kinetics of Current Collectors in
Lithium Secondary Batteries)

計劃編號: NSC88-2214-E-032-005

執行期限: 87/08/01~88/07/31

(延期至 89/01/31)

主持人: 張裕祺 職稱: 教授

執行機構及單位: 淡江大學化學工程學系

一、中文摘要

本研究旨為因應高電壓陰極材料的開發，所衍生的充、放電過程中集電柄腐蝕問題。在研究中利用鉑電極確立溶劑及電解質的陽極極化特徵。然後以穩態動電位掃描法測求鎳、銅、鋁在 PC/LiClO₄ 及 EC-DEC/LiPF₆ 中的極化特徵，並解析其程序，瞭解電解質係先吸附於電極，再以二段吸附-反應方式和電極反應而致準鈍化或鈍化。另外本研究亦以恆電流階躍及定電量方波脈衝等暫態方法測求集電柄在相應系統中的極化電阻、交換電流密度及介面電容等基本動力學及界面參數。

關鍵詞：銅、鎳、鋁腐蝕，非水溶液，動力參數。

Abstract

The corrosion of current collectors in lithium secondary batteries has long been a concern due to the high cell voltage of the batteries and the very small thickness of the current collectors. Potentiodynamic anodic polarization tests were used to examine the corrosion behavior of Cu, Ni and Al in PC/LiClO₄ and EC-DEC/LiPF₆ solutions. We carefully analyzed the characteristics of the polarization curves and identified the mechanistic aspects of the systems. The dependence of the peak current on the concentration of the electrolyte can be explained via the proposed model. We also determined the kinetic parameters (such as polarization resistances and exchange current densities) and interfacial parameters (double layer capacitances) for the above-mentioned systems. The results obtained are of use for fur-

ther characterizing the corrosion mechanisms of current collectors in relevant systems and provide useful information for the development of lithium secondary battery systems.

Keywords: Cu, Ni, Al corrosion, non-aqueous solutions, kinetic parameters.

(附註：本研究計劃提出時係基於參加中央大學化工系費定國教授主持的整合型計劃考量，但核准時則是劃歸為個別型計劃。本人感謝國科會對本研究的支持，但由於性質的變更卻也失去部分和原來整合群中其他成員的研究交流機會。)

二、緣由與目的

開發能量密度高，使用壽命長，安全性佳及價格低廉的鋰二次電池，在消費性電子產品及其他方面的應用極具重要意義。近年來備受注目的鋰離子電池，其研究重點之一即是高電壓陰極材料的開發，但是伴隨此發展趨勢之相應亟待解決的事是電池內的集電柄金屬元件在高電壓充、放電時的腐蝕及相關電化學反應的問題。此等金屬集電材料的腐蝕會導致電池內阻的增加，而其產物則可促成電極活性物的劣化及電解質的額外損耗。又通常集電柄所用金屬皆薄(約 25 μ m)，但鋰二次電池使用期限常要求長達數年，若在高電壓操作下發生腐蝕，則完整系統設計目標將無法達成。

由於金屬材料在非水溶液系統的研究迄今仍很不充分，而近年來若干初步研究顯示鋰二次電池的集電柄確會發生腐蝕，例如鋁被證實發生局部穿孔腐蝕，而銅則有環境促進裂蝕問題。因此探討常用集電材料在若干鋰

二次電池常用的有機溶劑及無機電解質所構成系統中於高操作電壓下的腐蝕及相關電化學反應問題確有其必要性。

本研究針對此，配合過去參與“新型鋰二次電池之基礎研究”所得經驗，以銅、鎳、鋁三種集電材料為對象探討其等在 PC/LiClO₄ 及 EC-DEC/LiPF₆ 系統的電化學腐蝕行為及測求交換電流密度、電雙層電容、反應階數等相關動力參數，以提供鋰離子電池(高電壓系統類)系統設計所需數據。

三、結果與討論

本研究以電化學穩態(準穩態動電位掃描法)及暫態(恆電流階躍法及定電量方波脈衝法)量測方法互相配合，探討常用集電材料金屬銅、鎳、鋁在不同非水電解質溶液系統中，於高電壓下的腐蝕及相應極化行為，已究明鹽膜形成程序特徵，並量取相關動力學參數。爰簡述本研究各主要結果如下。

本研究首先以鉑為工作電極，測求純溶劑(PC 及 EC/DEC)及含電解質的溶液(PC-LiClO₄ 及 EC-DEC/LiPF₆ 為主)的基本極化曲線，以資參考比對之用。研究結果顯示在添加電解質後(PC/1M LiClO₄ 及 EC-DEC/LiPF₆ 皆同)在約 3.2V(vs. Li)處呈現一微小之峰。因為在僅有溶劑時，此峰並不出現，而峰電流和所用的電位掃描速率成正比，且又和電解質之濃度無關，因而研判應為吸附峰，即電解質在此電位會開始吸附於鉑電極上，隨後在較高電位進行分解(如 PC/LiClO₄ 約在 4.3V，而 EC-DEC/LiPF₆ 約在 4.5V)。圖 1 例示典型 PC/1M LiClO₄ 之 CV 圖，其基本特徵和 Tobishima et al.[1, 2]所得相似，但異於 Ossola et al.[3]的結果。

典型銅在 PC/LiClO₄ 中之陽極極化行為示如圖 2，由圖可知在約 5.7V 出現峰電流，隨後呈振盪，但未有真

正之鈍化(迄 7V vs. Li 為止)。比對鉑電極的結果及在純 PC 的 Cu 極化行為，可推知自 3.7V 開始之激烈反應係由於銅和 LiClO₄ 反應(即為鹽膜)的結果，其中僅有很小之份量係由於 Cu 和 PC 的反應之貢獻。Chen et al. [4]亦曾報導銅在 P(EO)₈LiN(CF₃SO₂)₂ 系統中呈現振盪特徵。我們的實測亦發現此臨界峰高(即峰電流)隨溶液攪拌的增強而增大，此程序顯係受質傳所制約；另外峰高卻隨電解質濃度之提高而降低(圖 3)。

至於 Ni 在 PC/LiClO₄ 中的極化行為亦頗相似，在約 5.8V 出現臨界峰(但無振盪現象)，亦無真正鈍化發生(圖 4)。本研究亦發現臨界峰電流隨電解質濃度增高而降低(圖 5)，但峰電位則反而降低(圖 6)。

在 EC-DEC/LiPF₆ 系統中，Cu 及 Ni 的陽極極化行為頗相似(圖 7 及圖 8)，二者皆發生真正的鈍化。其臨界峰電流亦隨電解質濃度升高而降低。此外我們亦研究水分對 Ni 鈍化的影響。

關於上述各系統中的共通現象：“臨界峰電流隨電解質之濃度的提高而降低”，頗值注意。這表示質傳並非主控因素(若是，則峰電流應隨電解質濃度提高而等比例增大)，雖然研究亦顯示峰電流隨溶液攪拌增強而增大(此表程序部分受質傳影響)。我們經理論推導發現此現象可用二階段吸附—反應模式導出具體公式予以說明[5, 6, 7]。

鋁在 PC/LiClO₄ 及 EC-DEC/LiPF₆ 中的陽極極化行為迥異於銅及鎳在相應系統中的情形(圖 9 及圖 10)，其反應電流值遠較銅及鎳為小，顯示此集電材料的穩定性極佳。又這些實測結果雖顯示有極小之反應電流存在，但並無任何鈍化現象(迄 8V vs. Li)。

銅、鎳、鋁等集電材料在鋰二次電池適用之非水溶液系統中的腐蝕，雖有少數定性的研究報導[4, 8, 9, 10]，但乏具體之電化學動力學參數的報導。本研究利用恆電流階躍法求取極化電阻 R_p ，並據以換算交換電流密

度，其結果示如表 1。這些數據顯示 R_p 及 i_0 基本上不隨電解質濃度而變化，且在相同系統中 Cu 的 i_0 大於 Ni 者，表示 Cu 在高電壓下腐蝕較快。又就不同系統言，銅及鎳在 EC-DEC/LiPF₆ 中之 i_0 又總大於在 PC/LiClO₄ 中者，顯示前者較後者反應性較強。

集電材料的界面電容數據尚未見有所報導，本研究利用定電量方波脈衝法測求界面電容，其值示如表 2。這些數據顯示， C_{dl} 之值為電解質之極弱函數，而 Cu 者恆大於 Ni。

值得提及的是鋁系統的反應電流大小(μA 級)超過本研究室暫態量測設備的讀取極限，是而無法由恆電流階躍法及定電量方波脈衝法測求 R_p , i_0 及 C_{dl} 之值，僅能依穩態極化曲線推估。

四、參考文獻

1. S. I. Tobishima, J. Yamaki, A. Yamaji, and T. Okada, J. Power Sources, **13**, 261 (1984).
2. S. I. Tobishima and T. Okada, Electrochim. Acta, **30**, 1715 (1985).
3. F. Ossola, G. Pistoia, R. Seeber, and P. Ugo, Electrochim. Acta, **33**, 47 (1988).
4. Y. Chen, T. M. Devine, J. W. Evans, Extended Abstracts of Battery Division, NO. 85, San Antonio, Texas, Oct. 6-11, 1996, The Electrochemical Society, Inc. (1996).
5. Yu-Chi Chang, unpublished results, 1999. (manuscript for possible publication in preparation)
6. 張裕祺, 柯明瑋, 化學工程技術研討會專輯, 第 373-376 頁, 高雄, Nov. 26-27, 1999。
7. 張裕祺, 李光健, 化學工程技術研討會專輯, 第 409-412 頁, 高雄, Nov. 26-27, 1999。
8. L. Lengrand, E. Chassaing, A. Chausse, and R. Messina, Electrochim. Acta, **43**, 3109 (1998).
9. J. W. Braithwaite, A. Gonzales, G. Nagasubramanian, S. J. Lucero, D.

E. Peebles, J. A. Ohlhausen, and W. R. Cieslak, J. Electrochem. Soc., **146**, 448 (1999).

10. Y. Chen, T. M. Devine, J. W. Evans, O. R. Monteiro, and I. G. Brown, J. Electrochem. Soc., **146**, 1310 (1999).

五、圖表

表 1. Cu, Ni 的動力學參數數據(i_0 (mA/cm²), 交換電流密度; R_p (Ω cm²), 極化電阻)

電解質	濃度 (M)	R_p		i_0		溶劑
		Cu	Ni	Cu	Ni	
LiClO ₄	0.5	8.7	15.45	1.475	0.830	PC
	0.75	8.7	15.14	1.475	0.847	
	1.0	8.7	14.84	1.475	0.865	
	1.25	8.6		1.5		
LiPF ₆	0.5	6.0	11.53	2.15	1.112	EC/DEC (1:1)
	0.75	5.9	11.44	2.175	1.122	
	1.0	5.9	11.18	2.175	1.147	
	1.25	5.9		2.175		

表 2. Cu, Ni 的界面電容數據(C_{dl} , $\mu F/cm^2$)

	LiClO ₄ in PC			LiPF ₆ in EC-DEC (1:1)		
	0.5M	0.75M	1.0M	0.5M	0.75M	1.0M
Cu	2.6	2.8	2.9	3.3	3.6	4.1
Ni	1.89	1.95	2.05	2.21	2.41	2.05

圖 1. 鉛電極在 PC/1M LiClO₄ 的極化曲線。操作條件：5mV/s, 25°C, 靜止溶液, 靜止電極, 鉛電極面積：0.38cm²。

圖 2. Cu 在 PC/0.5M LiClO₄ 的陽極極化。操作條件：5mV/s, 23°C, 靜止銅電極及溶液, 銅電極面積：0.5 cm²。

圖 3. 臨界峰高(峰電流)隨電解質濃度的變化情況。

圖 4. Ni 在 PC/0.75 M LiClO₄ 的陽極極化行為。操作條件：5mV/s, 20°C, 靜止溶液及電極, Ni 面積 1cm²。

圖 5. Ni 之臨界峰電流隨電解質濃度的變化

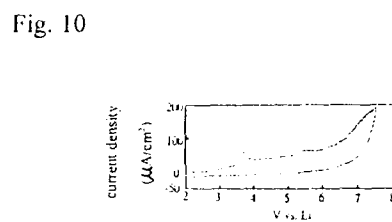
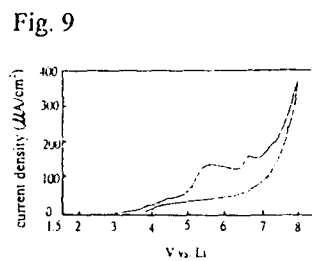
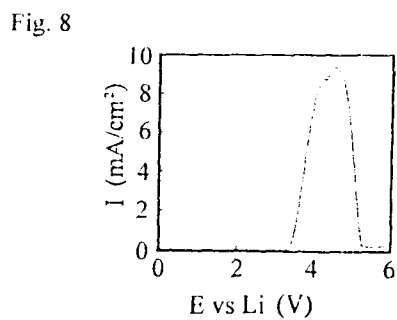
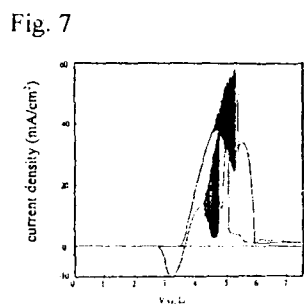
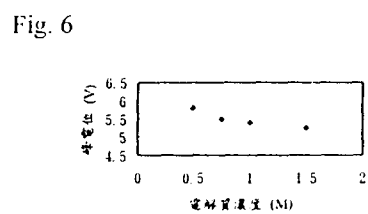
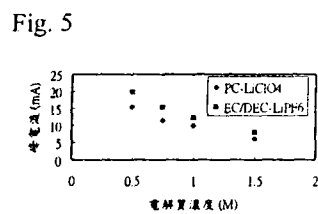
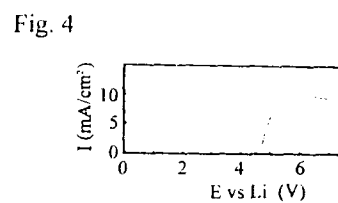
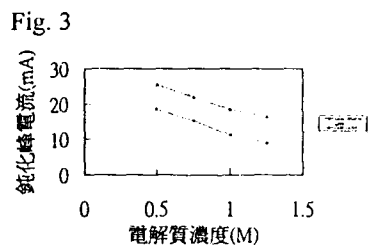
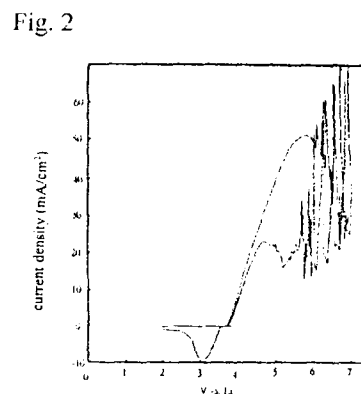
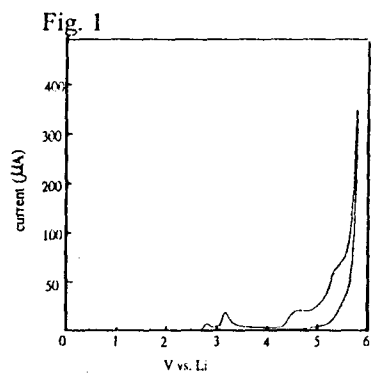
圖 6. Ni 之臨界峰電位隨電解質濃度的變化。

圖 7. Cu 在 EC:DEC(1:1)/0.5M LiPF₆ 中的陽極極化。操作條件：5mV/s, 24°C, 靜止銅電極及溶液, 銅電極面積：0.5 cm²。

圖 8. Ni 在 EC-DEC (1:1)/1.0 M LiPF₆ 中的陽極極化。操作條件：5 mV/s, 20°C, 靜止電極及溶液, Ni 面積 1cm²。

圖 9. Al 在 PC/1M LiClO₄ 的陽極極化情形。操作條件：5mV/s, 25°C, 靜止鋁電極及溶液, 鋁電極面積：0.5 cm²。

圖 10. Al 在 EC:DEC(1:1)/1M LiPF₆ 中的陽極極化。操作條件：5mV/s, 25°C, 靜止鋁電極及溶液, 鋁電極面積：0.5 cm²。



計劃成果自評

(1) 研究內容與原計劃相符程度

本研究全盤依據所提原計劃進行。測求 Cu, Al, Ni 在 PC/LiClO₄ 及 EC-DEC/LiPF₆ 的穩態極化曲線，及分析其特徵。又用恆電流階躍及定電量脈衝等法測求前述集電柄在相應系統的動力學參數 R_p , i_0 及 C_{dl} 。

(2) 達成預期目標情況

本研究基本上達成三項既定目標：

1. Cu, Ni, Al 在 PC/LiClO₄ 及 EC-DEC/LiPF₆ 的極化特性。
2. Cu, Ni, Al 在高電壓下鹽膜形成程序的分析。
3. 電化學腐蝕動力參數 R_p , i_0 及 C_{dl} 的量測。

雖則其中 Al 系統由於反應電流太小(μA 級)超過本研究室暫態量測的極限精確，而未能測取其 R_p , i_0 及 C_{dl} 值，但是仍依據穩態極化曲線推估部分之數值。

如何在提昇量測精確度及解析極限是今後本研究室努力的方向。

(3) 研究成果的學術/應用價值

本研究分析在高電壓下鹽膜形成程序的特徵，究明初始吸附(電解質)峰，及提出兩段式吸附-動力模式說明臨界峰電流的特徵，並測取相關動力參數 R_p , i_0 及 C_{dl} ，皆為文獻上所未報導之重要鋰電池研發數據，自認具有學術及應用價值。

(4) 是否適合在學術期刊發表

本人自認所量測數據及所做鹽膜形成程序特徵的解析，具有可發表於學術期刊的可行性，刻正著手準備中。

(5) 主要發現/其他有關價值

本研究有部分結果和現有文獻頗

符合，足徵其可靠性，另外若干結果(如 R_p , i_0 , C_{dl} 之數據)則為文獻所乏，具創新性，再者所提鹽膜形成特性分析模式，更是首創。

附件

參加八十八年度中國化學工程學會年會之”化學工程技術研討會”(電化學分組)研討會論文兩篇：

1. 張裕祺, 柯明璋, 化學工程技術研討會專輯, 第 373-376 頁, 高雄, Nov. 26-27, 1999。
2. 張裕祺, 李光捷, 化學工程技術研討會專輯, 第 409-412 頁, 高雄, Nov. 26-27, 1999。

鎳在有機溶劑的電化學腐蝕動力學研究

李光健，張裕祺

淡江大學化工系

摘要-本研究利用準穩態動電位掃描法、循環伏安法、電流中斷法及定電量脈衝法研究鎳電極在 PC-LiClO₄ 及 EC/DEC-LiPF₆ 等有機電解質溶液系統中的腐蝕動力學行為，並測取相關動力學參數。準穩態動電位掃描法顯示出鎳於 PC-LiClO₄ 系統，在 4.3V 時開始陽極氧化反應，其峰電流隨著 LiClO₄ 濃度的增加而減小；至於 EC/DEC-LiPF₆ 系統則在 3.2V 時開始反應，其峰電流亦隨著 LiPF₆ 濃度的增加而減小。在更高電位時，鎳電極在 EC/DEC-LiPF₆ 系統會發生鈍化。依電流中斷法所測得電雙層電容值示明在 PC-LiClO₄ 系統，其 C_{dl} 值大致上隨著 LiClO₄ 濃度的提高而增加，R_f 則隨濃度增加而些微減小。EC/DEC-LiPF₆ 系統的結果亦相類似。

關鍵字：集電柄，鎳電極，循環伏安法，有機溶劑，腐蝕動力學。

前言

鋰二次電池是典型的非水溶液系統，而集電柄是電池中重要的元件。雖然金屬及合金在水溶液的腐蝕已有相當廣泛的研究[1,2,3]，但是有關金屬在非水溶液系統中的研究卻相當的少[4]，因為集電柄若是在系統中發生腐蝕，其結果將會導致電池內阻增加，且腐蝕產物可能促成電極活化物的劣質化，造成電解質額外損耗[5]，對於電池本身有極大的影響，所以研究金屬集電柄在鋰二次電解質溶液系統中的腐蝕行為是相當重要的。目前隨著高電壓鋰二次電池的開發，研究集電柄在高電壓下的電化學行為，亦是另一要務。

本研究主要是在探討集電柄鎳金屬在 PC-LiClO₄ 及 EC/DEC-LiPF₆ 系統中的腐蝕動力學及高電壓下的電化學行為，並測取相關之動力學參數。

近年來，研究腐蝕動力學方面通常使用的方法是交流阻抗法，其優點是可直接使用電腦分析所得數據圖，具備快速和方便兩個特性。但是運用電腦分析出的法拉第電阻(R_f)通常是許多電阻器的串、並聯組合，與實際溶液的狀態有時並不相符，難賦予合宜物理的解釋。本研究以準穩態動電位掃描法、循環伏安法、電

流中斷法及定電量脈衝法等四種方法研究鎳在鋰二次電池適用的有機溶劑的極化行為，並測求系統的法拉第電阻(R_f)，電雙層電容(C_{dl})及交換電流密度(i₀)等腐蝕動力學及介面特性數據。

實驗

工作電極分別用白金及鎳金屬兩種，白金電極可用來了解純粹電解質溶液的氧化行為，以之 and 鎳電極比較，以了解鎳金屬的行為。白金電極面積為 0.38 cm²，鎳電極面積為 1 cm²，參考電極及逆電極均使用鋰電極。

工作電極使用前先用 800 號砂紙磨亮，並置於手套箱中，鋰電極使用前需用刀片輕刮其表面，使其露出新鮮光亮的鋰。有機溶劑及電解質整個系統的組裝均在手套箱中完成。溶劑皆先加入分子篩，且靜置數日，以除去可能殘留的水分。

系統所使用的有機電解質溶液為 PC-LiClO₄ 及 EC/DEC (1:1)-LiPF₆，濃度分別有 0.33、0.5、0.75、1 及 1.5 M。實驗皆在室溫下進行。

結果與討論

1. 準穩態動電位掃描法及循環伏安法

利用白金為工作電極進行實驗可以得到溶液的分解電位，如圖 1 所示((a)PC (b) PC-LiClO₄ 電解質濃度 0.5 M；掃描速率為 5 mV/s，範圍 2.5~6.5 V)：PC-LiClO₄ 的分解電位為 4.5 V，此結果與 Tobishima et al.(1985)[6]的結果相近，但是與 Ossola et al.(1988)[7]的結果不同，這是因為各人對分解電位的定義不同，所以才會有不同的結果。而 EC/DEC (1:1)-LiPF₆ 在白金下的分解電位為 5.5 V，高於 PC-LiClO₄ 的分解電位，表示 EC/DEC (1:1)-LiPF₆ 系統較 PC-LiClO₄ 系統好。

如圖 1(b)，在 4.5 V 之前電流幾乎等於零，但是若把縱軸的刻度放大，則可發現另有微小的峰存在(圖 2，電解質濃度 0.5 M)，峰的位置約在 3.2 V，但是由於峰電流非常小，因此不似反應峰，以峰電流(*i_p*)對掃描速率作圖(圖 3)呈線性趨勢，且 Tobishima et al.(1985)[6]及本研究結果為 PC-LiClO₄ 的分解是在 4.5 V 之後，所以判斷此峰為吸附峰，又因圖 1(a)中並無此峰出現，所以推測為電解質吸附到電極表面所產生的峰。

以鎳為工作電極，在 PC-LiClO₄ 系統中開始反應的位置亦約為 4.5 V(圖 4，電解質濃度 0.75 M，掃描速率為 5 mV/s，範圍 2.5~7.5 V)，與白金上的位置相近，當電位提高到 5.8 V 的時候，CV 曲線先呈峰，若電位再增加時，電流下降且呈持平狀，也就是說在第一個峰出現後，電流隨著電壓增加而下降。若將第一個峰的峰電流(*i_p*)對電解質濃度作圖，(圖 5)，可以發現呈線性關係，示明其峰電流的大小隨電解質濃度的增加而減小。依據本研究提出的溶劑及電解質競爭吸附及反應的動力模式[8]，可說明峰電流(鈍化電流)隨電解質濃度提高而減低的現象。相應峰電位隨著電解質濃度增加而變小(圖 6)。

鎳電極在 EC/DEC (1:1)-LiPF₆ 系統中，開始反應的位置是在 3.25 V，如圖 7 所示，在峰電位之前，電流隨著過電位增加而增加，表示為活性(active)區，當電位高過峰電位時，則進入鈍化(passive)區。此係因為充分高電位時鈍

化膜的形成，而顯現鈍化現象。比較白金電極與鎳電極，系統在白金電極上的氧化發生在 5.5 V 時，而系統在鎳電極上 3.25 V 就有反應發生，可知在 3.25~5.5 V 之間電解質溶液會與鎳電極反應，然後形成鈍化膜，其鈍化電流也是隨著濃度增加而減小，並呈線性，與 PC-LiClO₄ 系統的情況類似。另外在 PC-LiPF₆ 系統中也會有鈍化的情形發生，表示鈍化膜的生成與電解質有關，也就表示此鈍化膜是鹽膜。值得提及的是 Kiyoshi et al.(1996)[9]的研究結果認為，鎳電極在 PC-LiAsF₆ 系統中有明顯鈍化現象產生，但在 PC-LiPF₆ 系統中則無相似鈍化發生。由於彼此的操作條件不同，所以無法進一步的加以比較、解釋。

2. 電流中斷法及定電量脈衝法

經由這兩種方法可以求得系統的法拉第電阻(*R_f*)，電雙層電容(*C_{dl}*)以及交換電流密度(*i₀*)，其結果如表 1 所示。在 Ni-PC-LiClO₄ 系統中，除了濃度 1.5 M 之外，法拉第電阻(*R_f*)是隨著電解質濃度增加而減小，電雙層電容(*C_{dl}*)以及交換電流密度(*i₀*)則是隨著電解質濃度增加而增大，而且法拉第電阻與交換電流密度有著如 (1)式的關係。

$$i_0 = \frac{nRT}{R_f F} \quad (1) \text{式}$$

在 Ni-EC/DEC (1:1)-LiPF₆ 系統中，法拉第電阻也是隨著電解質濃度的增加而些微減小，電雙層電容(*C_{dl}*)以及交換電流密度(*i₀*)則是隨著電解質濃度增加而增大，表示濃度越大反應越快。

比較上述兩種系統，Ni-EC/DEC (1:1)-LiPF₆ 系統的交換電流密度比 Ni-PC-LiClO₄ 系統的交換電流密度大，表示鎳在 EC/DEC (1:1)-LiPF₆ 系統的反應速率較快，而且濃度增加反應加快也是可以理解的。

結論

就單純的溶液分解電位來說，EC/DEC (1:1)-LiPF₆ 系統的分解電位較 PC-LiClO₄ 系統的高，表示 EC/DEC (1:1)-LiPF₆ 系統的穩定性

比較好，但是在鎳電極上，EC/DEC (1:1)-LiPF₆ 系統卻提早在 3.25 V 就與鎳金屬反應，而且進一步生成鈍化膜，雖說鈍化膜有助於防止金屬的腐蝕，但是由於電解液與電極發生反應，是否會影響電解質額外損耗，而使電池的壽命減短，且鈍化膜的生成是否會造成電池內阻增加也是值得我們去探討。此外，因為鹽膜的產生與電解質有關，所以電解質的種類不同，也會產生不同的鹽膜。這些問題攸關鋰二次電池的發展，有待進一步去研究。

參考文獻

1. D. A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion," Prentice-Hall, Inc, 1996.
2. F. Mansfeld, editor, "Corrosion Mechanisms," Marcel Dekker, Inc, 1987.
3. J. OM Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, and R. E. White, editors, "Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Volume 4: Electrochemical Materials Science," Plenum Press, 1981.
4. D. A. Shifler, J. Kruger, and P. J. Moran, in "H. H. Uhlig Memorial Symposium," P.14, The Electrochemical Society, Inc, 1995.
5. J. Braithwaite, G. Nagasubramanian, S. Lucero, and W. Cieslak, ECS Extended Abstracts of Battery Division, P.85, San Antonio, 1996.
6. S. Tobishima and T. Okada, "Lithium Cycling Efficiency and Conductivity for High Dielectric Solvent/Low Viscosity Solvent Mixed Systems," *Electrochim. Acta*, 30, 1715(1985).
7. F. Ossola, G. Pistoia, R. Seeber and P. Ugo, "Oxidation Potentials of Electrolyte Solutions for Lithium Cells," *Electrochim. Acta*, 33, 47(1988).
8. Yu-Chi Chang, unpublished results, 1999.
9. Kiyoshi Kanamura, Shigetaka Toriyama, Soshi Shiraishi, and Zen-ichiro Takehara, "Electrochemical Oxidation Processes on Ni

Electrodes in Propylene Carbonate Containing Various Electrolyte Salts," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, 2548(1996).

誌謝

本研究承國科會資助（編號：NSC88-2214-E032-005）得以完成，謹誌謝忱。

圖表

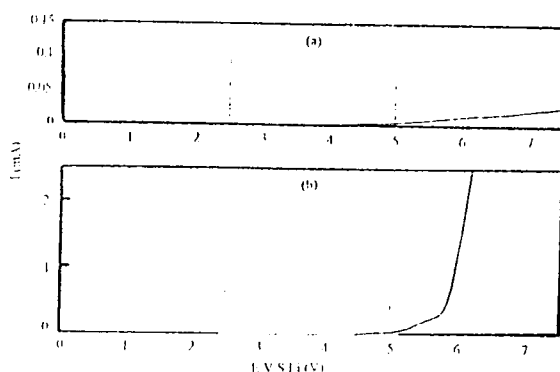


圖 1 白金電極在(a)純PC (b)PC-LiClO₄ 0.5 M; scan rate= 5 mV/s 的極化曲線圖。

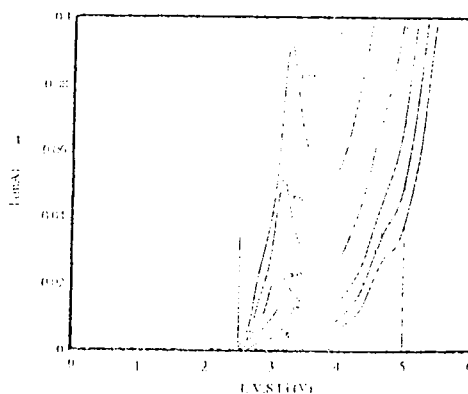


圖 2. Pt-PC-LiClO₄系統的CV曲線圖
; scan rate= 5, 10, 20, 50, 100 mV/s.

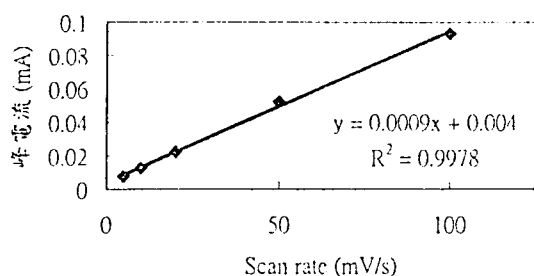


圖 3 Pt-PC-LiClO₄之峰電流對掃瞄速率圖。

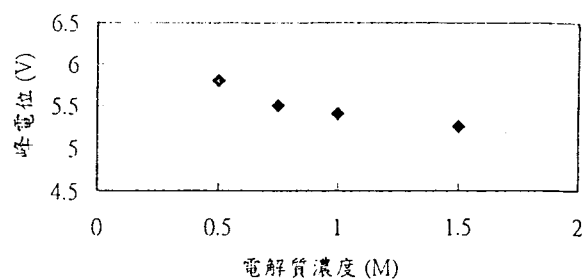


圖 6 相應峰電位對電解質濃度圖。

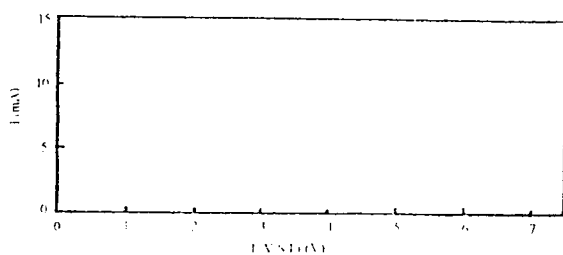


圖 4 Ni-PC-LiClO₄ 0.75 M; scan rate= 5 mV/s.

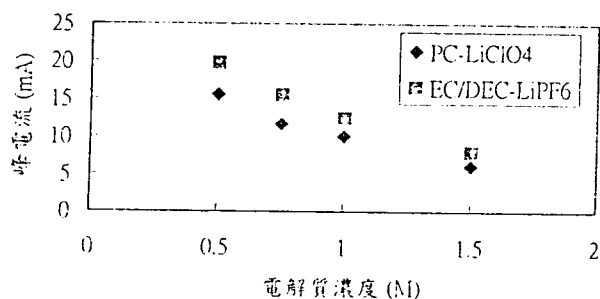


圖 5 峰電流對電解質濃度圖。

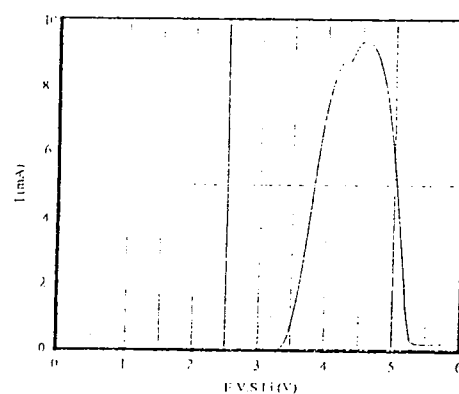


圖 7 Ni-EC/DEC (1:1)-LiPF₆ 1M; scan rate= 5 mV/s.

表 1

Ni-PC-LiClO ₄				
濃度 (M)	0.33	0.5	0.75	1
avg. C _{dl} (μF)	1.83	1.89	1.95	2.05
avg. R _f (Ω)	16.77	15.45	15.14	14.84
i ₀ (mA)	3.06	3.32	3.39	3.46
Ni-EC/DEC 1:1-LiPF ₆				
濃度 (M)	0.5	0.75	1	1.5
avg. C _{dl} (μF)	2.1	2.21	2.41	2.45
avg. R _f (Ω)	12.74	11.53	11.44	11.18
i ₀ (mA)	4.03	4.45	4.49	4.59

銅及鋁在有機溶劑的電化學腐蝕動力學研究

柯明璋，張裕祺

淡江大學化工系

摘要---本研究探討銅/鋁在 EC/DEC-LiPF₆ 及 PC-LiClO₄ 等有機電解質溶液中於高電壓下的腐蝕反應動力特性，並測取相關動力學參數。由動電位掃描法量測極化特性，發現銅在 PC-LiClO₄ 系統於陽極氧化過程中，在高電位(5V)會出現振盪現象，在 EC/DEC-LiPF₆ 中，則會有鈍化現象發生。又由鋁的極化曲線可發現在開路電位時已處於鈍化狀態。依恆電流階躍法量得法拉第電阻(R_F)，以在 EC/DEC-LiPF₆ 較 PC-LiClO₄ 為低。依恆電量方波脈衝法量得電雙層電容(Cdl)，結果為 EC/DEC-LiPF₆ 較 PC-LiClO₄ 高。本研究亦發現銅為電極材料所得的動力數據(如 R_F, Cdl 及 i₀)之值皆比鋁為電極材料者高。

關鍵字:腐蝕動力學，鈍化，動電位掃描法，定電流階躍法，定電量脈衝法

前言

集電柄是二次電池的重要元件，其在鋰電池內由於高電壓電池的關係和集電柄所用的金屬材料非常薄(25 μm)的緣故，引起人們注意其腐蝕及高電壓下的電化學行為，因為鋰離子電池中，集電柄所用金屬材料若腐蝕，則電池壽命與安全性皆有負面影響。金屬材料在有機溶劑(含電解質)中之腐蝕行為的研究甚欠缺。金屬鈍化膜是控制金屬和合金腐蝕的重要因素，金屬在非水溶液的腐蝕也受到鈍化膜的影響，目前對於金屬在非水溶液的鈍化所知非常少。Kruger et al. 曾發表有關鐵、碳鋼、不銹鋼在有機溶劑下的鈍化和破壞情形，發現金屬在該溶劑的氧化電位上會先有溶劑的化學吸附以保護金屬表面，在電解質氧化電位上更會與金屬反應生成鹽膜[1, 2, 3]。Devine et al. 也發表了鋁在分子電解質非水溶液下的腐蝕行為[4]。Braithwaite et al. 發現在 EC/DMC、PC/DEC、LiPF₆ 系統，銅會發生環境促進腐蝕，鋁則會發生局部穿孔腐蝕[5]。本研究旨在探討銅、鋁集電柄材料，於 PC-LiClO₄ 與 EC:DEC(1:1)-LiPF₆ 系統的腐蝕動力及在高電壓下的電化學行為，並測取相關動力學參數。

實驗方法

腐蝕測試中，以銅或鋁為工作電極(0.5 cm²)，並於鎳條上插上鋁作為逆電極和參考電極，以 PC、EC:DEC(1:1)為溶劑，LiClO₄、LiPF₆ 為電解質，在手套箱內配製成 PC-LiClO₄ 和 EC:DEC(1:1)-LiPF₆ 溶液，裝入瓶內組成測試電池，然後在室溫下進行實驗。本研究先用動電位掃描法[6]探討各集電柄金屬材料的極化行為，然後以定電流階躍法量得法拉第電阻，再用定電量脈衝法測求電雙層電容。

結果與討論

1. 銅的腐蝕測試

(1) 動電位掃描法

圖 1 為銅在 PC/0.5M LiClO₄ 的極化曲線圖。該圖顯示於 3.7V(vs. Li/Li⁺)開始有反應產生，比較銅與 PC 在沒有電解質加入所得的極化曲線(圖 2)，得知此處反應應為銅與 PC 的反應。約在 5.7V 則會出現類似鈍化行為，之後出現振盪，並持續到高電位(7V)，但未有真正鈍化現象。Devine et al. 發現銅在 P(EO)₈LiN-(CF₃SO₂)₂ 系統中，於類似鈍化峰出現之後也有振盪現象[7]。若在測試電池中加入磁子攪拌，則鈍化峰電流會隨攪拌速率增加而上升

(如圖 3)，推測此鈍化電流受質傳影響。PC 與其他濃度電解液所得的極化曲線圖的形狀和 0.5M LiClO₄ 類似，但極化鈍化電流會隨著電解質濃度增加而下降，如圖 4。圖 5 為銅在 EC:DEC(1:1)/0.5M LiPF₆ 的極化曲線圖，於該系統中，3.5V 開始有反應發生，由圖 6 得知此處反應為銅與溶劑的反應，若與圖 1 比較也可得知 PC 較 EC:DEC(1:1)在銅金屬有高的反應電位。約在 4.7V 會出現鈍化峰電流，隨後在出現些許振盪之後則有鈍化現象發生。其他濃度電解質所得的曲線圖形狀也與 0.5M LiPF₆ 類似，鈍化峰電流隨電解質濃度增加而降低，如圖 4。依據本研究所提出的溶劑及電解質競爭吸附及反應的動力模式[9]，可說明峰電流/鈍化峰電流隨電解質濃度提高而降低的現象。由圖 2 發現 PC 與銅在 3.7V 開始反應，而 PC 與鉬在 4.2V 才有反應出現，EC:DEC(1:1)也發現和銅會提早反應，因此得知溶劑的反應會隨著金屬的不同而改變。

(2)動力及界面數據

表 1 為利用定電流階躍法與定電量脈衝法所得之法拉第電阻與電雙層電容。在 PC/LiClO₄ 系統所得之 R_f 約 8.6 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，電解質濃度對電阻並沒有顯著的影響，Cdl 則隨電解質濃度有些許的變化。比較 PC/LiClO₄ 與 EC:DEC(1:1)/LiPF₆，在 EC:DEC(1:1)/LiPF₆ 系統有較低的 R_f 和較高的 Cdl。利用 Eq.(1)可得交換電流密度

$$i_0 = nRT/R_f F \quad (1)$$

在極化曲線中，出現鈍化之前的極化曲線也與電解質濃度無關，而定電流階躍法所得的法拉第電阻，是作用在極化曲線前端，因此 R_f 不與電解質濃度有關是可以接受的。

2. 鋁的腐蝕測試

圖 7，圖 8 為鋁在 PC/LiClO₄ 和 EC:DEC(1:1)/LiPF₆ 的極化曲線圖。鋁的開路電位在 2V (vs. Li/Li⁺) 之上，由圖 7，圖 8 可看出在開路電位時，鋁已呈現鈍化狀態，即鋁的鈍化狀態發生在開路電位之前。Devine et al. 發現鋁

在聚合物電解質的動電位掃描的陽極電流密度只有數 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ [4]，應是已處於鈍化狀態。於圖 7 和圖 8 並沒有發現鋁有穿孔腐蝕的現象發生，而相關文獻在極化曲線圖中也沒有出現穿孔腐蝕的特徵，而是藉由 SEM 觀察表面現象發現有孔蝕，因此由圖 7，圖 8 不能確定是否有穿孔現象。表 1 顯示鋁在 PC/LiClO₄ 的法拉第電阻、電雙層電容、交換電流密度。鋁在此系統中的法拉第電阻較銅在相同系統高，且交換電流密度也比銅高。

結論

本研究藉著動電位掃描法、定電流階躍法和定電量脈衝法瞭解銅、鋁在有機溶劑的腐蝕行為。結果銅在 PC-LiClO₄ 會出現振盪，沒有鈍化現象發生，在 EC:DEC(1:1)-LiPF₆ 則會出現鈍化。銅的極化鈍化電流隨電解質濃度增加而下降，由溶劑與電解質競爭吸附及反應動力模式可解釋此現象。鋁在此兩系統下則會出現鈍化。銅在 EC:DEC(1:1)-LiPF₆ 比在 PC-LiClO₄ 容易與溶劑反應，鋁在開路電位之前已有鈍化現象。銅在 EC:DEC(1:1)-LiPF₆ 比 PC-LiClO₄ 有較低的法拉第電阻。在 PC-LiClO₄，銅比鋁有較低的法拉第電阻。

參考文獻

1. D. A. Shifler, P. J. Moran and J. Kruger, "Passivity and Breakdown of Carbon Steel in Organic Solvent Mixtures of Propylene Carbonate and Dimethoxyethane", J. Electrochem. Soc., 145, 2396 (1998)
2. D. A. Shifler, P. J. Moran and J. Kruger, "The Passive Behavior of 304 stainless steel in PC-H₂O and DME-H₂O Mixtures", Electrochim. Acta, 40, 897 (1995)
3. R. G. Kelly, P. J. Moran, J. Kruger, "Passivity of Fe in Anhydrous Propylene Carbonate", J. Electrochem. Soc., 136, 3262 (1989)
4. Y. Chen, T. M. Devine, J. W. Evans, O. R. Monteiro and I. G. Brown, "Examination of the Corrosion Behavior of Aluminum Current

- Collectors in Lithium/Polymer Batteries” , J. Electrochem. Soc. , 146 , 1310 (1999)
5. J. W. Braithwaite , A. Gonzales , G. Nagasubramanian , S. J. Lucero , D. E. Peebles , J. A. Ohlhausen and W. R. Cieslak , ”Corrosion of Lithium-Ion Battery Current Collectors” , J. Electrochem. Soc. , 146 , 448 (1999)
6. D. A. Jones , Principles and Prevent of Corrosion , Prentice-Hall,Inc (1996)
7. Y. Chen , T. M. Devine , J. W. Evans , ”Corrosion of Aluminum Current Collector in the Li/PEC-LiN(CF₃SO₂)₂/V₆O₁₃ Battery” , ECS Extended Abstrscts of Battery Division p.109 (1996)
8. L. Legrand , E. Chassaing , A. Chausse and R. Messina , ”RDE and impedance study of anodic dissolution of aluminum in organic AlCl₃/Dimethylsulfone electrolytes” , Electrochim. Acta , 43 , 3109 (1998)
9. Yu-Chi Chang , unpublished results , 1999

致謝

本研究承國科會贊助(編號: NSC88-2214-E032-005)得以完成，謹致謝忱。

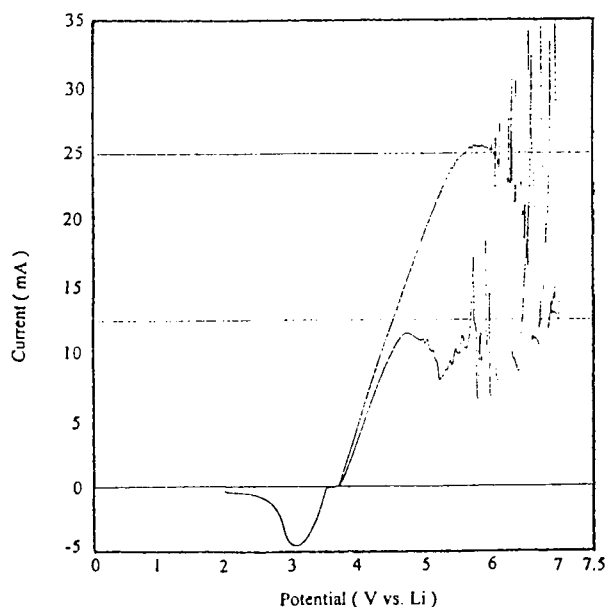


圖 1 銅在 PC/0.5M LiClO₄ 極化曲線圖
掃描速率: 5mV/sec

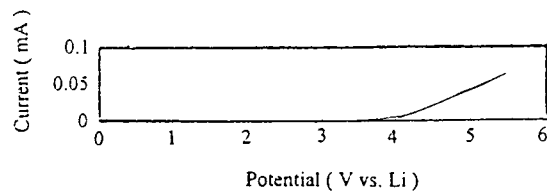


圖 2 銅在 PC 的極化曲線圖
掃描速率: 5mV/sec

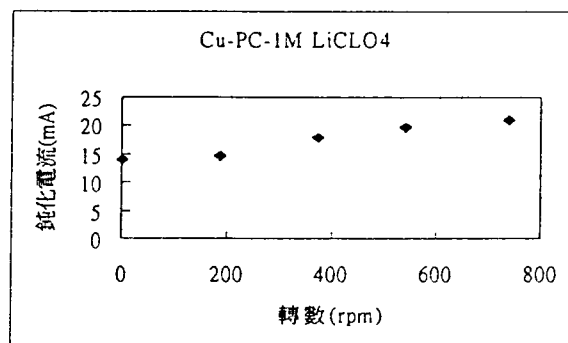


圖 3 銅在 PC-1M LiClO₄ 的
鈍化峰電流對攪拌速率關係圖

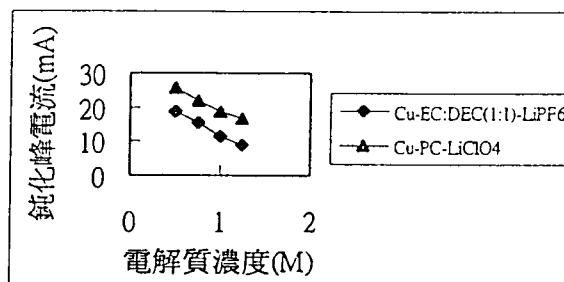


圖 4 銅在各系統中的鈍化峰電流對
電解質濃度關係圖

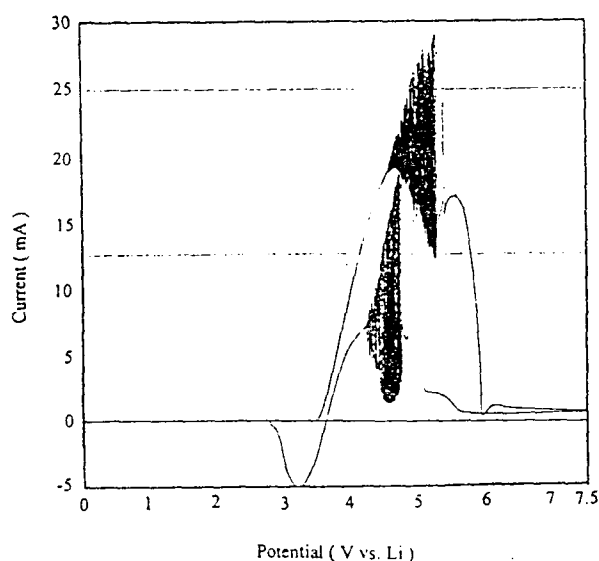


圖 5 銅在 EC:DEC(1:1)/0.5M LiPF₆
極化曲線圖, 掃描速率:5mV/sec

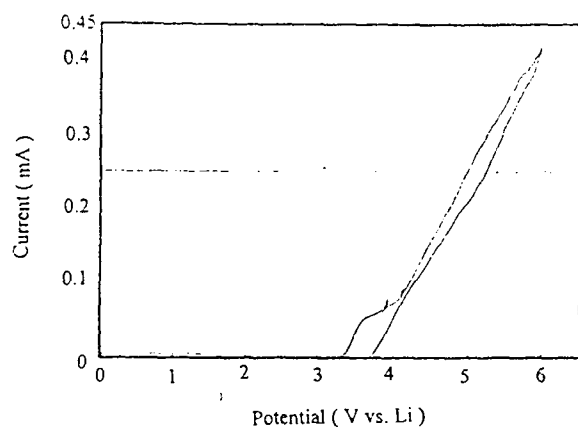


圖 6 銅在 EC:DEC(1:1)的極化曲線圖
掃描速率:5mV/sec

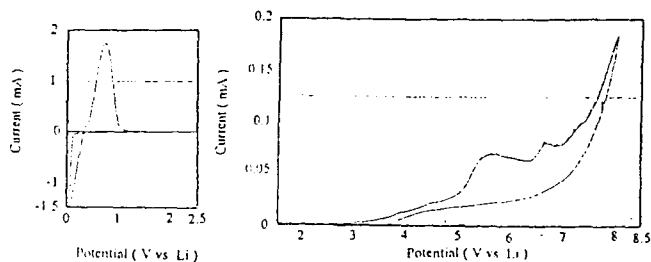


圖 7 鋁在 PC/1M LiClO₄極化曲線圖
掃描速率:5mV/sec

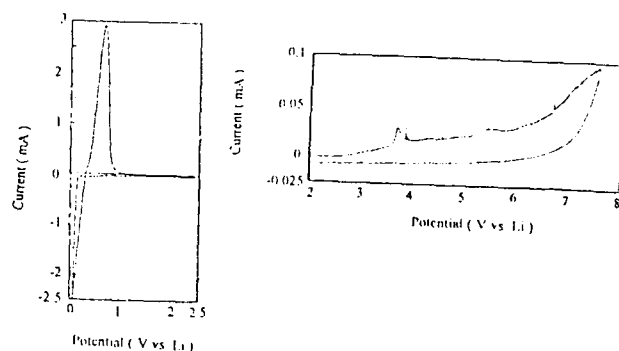


圖 8 鋁在 EC:DEC(1:1)/1M LiPF₆
極化曲線圖, 掃描速率:5mV/sec

表 1 動力及界面數據

Cu-PC-LiClO₄

濃度 (M)	法拉第電阻 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	電雙層電容 ($\mu \text{F}/\text{cm}^2$)	交換電流密度 (mA/cm^2)
0.5	8.7	2.57	5.86
0.75	8.67	2.76	5.88
1	8.66	2.86	5.93
1.25	8.63	2.88	5.95

Cu-EC:DEC(1:1)-LiPF₆

濃度 (M)	法拉第電阻 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	電雙層電容 ($\mu \text{F}/\text{cm}^2$)	交換電流密度 (mA/cm^2)
0.5	5.98	3.26	8.55
0.75	5.93	3.58	8.66
1	5.93	4.08	8.66
1.25	5.86	4.8	8.8

Al-PC-LiClO₄

濃度 (M)	法拉第電阻 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	電雙層電容 ($\mu \text{F}/\text{cm}^2$)	交換電流密度 (mA/cm^2)
0.5	10.8	2.09	7.1
0.75	11.3	2.07	6.82
1	11.3	2.04	6.82
1.25	11.4	2.04	6.76